

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-199331

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月31日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	F I	
H 0 1 B 1/16		H 0 1 B 1/16	A
B 4 1 F 17/36		B 4 1 F 17/36	C
C 0 4 B 35/65		C 0 9 D 5/38	
C 0 9 D 5/38		11/00	
11/00		H 0 1 G 4/12	3 6 1
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平9-5187	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成9年(1997) 1月16日	(72) 発明者	中尾 恵一 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(72) 発明者	清水 恭重 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(72) 発明者	木村 涼 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 滝本 智之 (外1名)

(54) 【発明の名称】 グラビア焼成インキ及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 各種電子機器に用いられる積層セラミックコンデンサ等のセラミック電子部品において、より高精度なセラミック電子部品を低コストで製造できるグラビア焼成インキを提供することを目的とする。

【解決手段】 樹脂4重量部に対して40重量部以上90重量部以下の金属粉末と30重量部以上70重量部以下の溶剤が分散されたグラビアインキにおいて、粘度は10ポイズ以下でかつ20 $\mu$ m以上の金属凝集体が無く、グラビア印刷後にセラミック生積層体内部に組み込まれ、800℃以上の高温で焼成されるグラビア焼成インキを提供することで、各種セラミック電子部品、あるいは各種電子機器の低コスト化、高信頼性が可能になる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 樹脂4重量部に対して40重量部以上90重量部以下の金属粉末と30重量部以上70重量部以下の溶剤が分散されたグラビアインキにおいて、粘度は10ポイズ以下でかつ20 $\mu$ m以上の金属凝集体が無く、グラビア印刷後にセラミック生積層体内部に組み込まれ、800℃以上の高温で焼成されるグラビア焼成インキ。

【請求項2】 樹脂4重量部に対して40重量部以上90重量部以下の金属粉末と30重量部以上70重量部以下の溶剤が分散されたグラビアインキにおいて、樹脂はセルロース樹脂、少なくとも5重量部以上の石油系溶剤及びアルコール系溶剤を含み、グラビア印刷後にセラミック生積層体内部に組み込まれ、800℃以上の高温で焼成されるグラビア焼成インキ。

【請求項3】 樹脂4重量部に対して40重量部以上90重量部以下の金属粉末と30重量部以上70重量部以下の溶剤が分散されたグラビアインキにおいて、樹脂は水溶性樹脂、溶剤は水を少なくとも5重量部以上含み、グラビア印刷後にセラミック生積層体内部に組み込まれ、800℃以上の高温で焼成されるグラビア焼成インキ。

【請求項4】 樹脂4重量部に対して40重量部以上90重量部以下の金属粉末と30重量部以上70重量部以下の溶剤が分散されたグラビアインキにおいて、添加剤としてカルボン酸を0.1重量部以上含み、粘度は10ポイズ以下でかつ20 $\mu$ m以上の金属凝集体が無く分散され、セラミック生積層体内部に組み込んだ後、800℃以上の高温で焼成されるグラビア焼成インキ。

【請求項5】 樹脂溶液に、金属粉末を添加し、粘度100ポイズ以上でロールまたはニードを用いて第1の分散を行った後、溶剤を添加し、粘度10ポイズ以下にした後で第2の分散を行い、粒子保持能または孔径20 $\mu$ m以下のろ過材を用いてろ過するグラビア焼成インキの製造方法。

【請求項6】 樹脂4重量部に対して40重量部以上90重量部以下の金属粉末と30重量部以上70重量部以下の溶剤と可塑剤8重量部以下が分散されたグラビアインキにおいて、可塑剤はフタル酸エステルもしくは多価アルコール系であり、グラビア印刷後にセラミック生積層体内部に組み込まれ、800℃以上の高温で焼成されるグラビア焼成インキ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、各種電子機器に用いられる積層セラミックコンデンサ、積層バリスタ、積層圧電セラミック部品等のセラミック電子部品をグラビア印刷方法で製造する際に用いるグラビア焼成インキ及びその製造方法に関するものであり、特にグラビア印刷された後にセラミック生積層体内部に数百層埋め込まれ

た後に、800℃以上の高温で焼成されるグラビア焼成インキに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、グリーンシートの上に電極パターンを印刷する際には、スクリーン印刷方法が広く用いられていた。しかしこの場合、版の伸びがあるため、特公平8-8200号公報ではセラミックグリーンシート上に直接グラビア印刷するセラミック電子部品の製造方法が提案されている。

【0003】また特公平5-25381号公報では、グリーンシート上への電極の付与手段として、ベースフィルム上に形成されたグラビア印刷パターンを転写すること（グラビアコータを用いて電極を直接グリーンシート上に印刷すると、グリーンシートの膨潤やダメージが発生するという課題が発生するため）が提案されている。

【0004】さらに米国特許5,101,319号公報や特開平2-58397号公報ではフィルム上に電極をグラビア印刷することが提案されているが、そこに用いることができ、800℃以上の高温で焼成できる有効なグラビアインキは提案されていなかった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】従来のグラビアインキでは、紙やフィルムの上に画像を印刷するために用いられており、その主成分としては顔料が用いられており、セラミック電子部品用の電極材料には使えない。また従来のグラビアインキ製造方法で各種電極粉末を分散しても、金属粉の比重のため沈殿が著しく、実用に耐えるものではなかった。そのためセラミック電子部品の電極材料の印刷には、スクリーン印刷方法が広く用いられていた。

【0006】本発明は、800℃以上の高温で焼成できる、スクリーン焼成インキに代わる新しいグラビア焼成インキ及びその製造方法を提案するものであり、グリーンシートに直接グラビア印刷してもグリーンシートを膨潤させることがなく、また直接ベースフィルム上にグラビア印刷できるため、このグラビア印刷された電極パターンを他のセラミック積層体上に転写したり、前記グラビア印刷された電極パターン上にセラミックスラリーを塗布し、セラミック生シートの内部に埋め込むことも可能とするものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】この課題を解決するために本発明は、800℃以上で焼成可能なグラビア電極インキを提案するもので、10ポイズ以下でかつ20 $\mu$ m以上の金属凝集体が無く分散され、グラビア印刷後にセラミック生積層体内部に組み込まれ、800℃以上の高温で焼成でき、このグラビア電極インキを用いることで、できあがったセラミック電子部品の信頼性を改善し、コストダウンが図れる。

## 【0008】

【発明の実施の形態】本発明の請求項1に記載の発明は、樹脂4重量部に対して40重量部以上90重量部以下の金属粉末と30重量部以上70重量部以下の溶剤が分散されたグラビアインキにおいて、粘度は10ポイズ以下でかつ20 $\mu$ m以上の金属凝集体が無く、グラビア印刷後にセラミック生積層体内部に組み込まれ、800℃以上の高温で焼成されるグラビア焼成インキとしたものであり、低粘度にすることでグラビア印刷適性を改善し、20 $\mu$ m以上の金属凝集体を無くすることで印刷パターンの高精度化、長時間の印刷安定性、積層セラミック電子部品の信頼性を向上させるという作用を有する。

【0009】請求項2に記載の発明は、樹脂4重量部に対して40重量部以上90重量部以下の金属粉末と30重量部以上70重量部以下の溶剤が分散されたグラビアインキにおいて、樹脂はセルロース樹脂、少なくとも5重量部以上の石油系溶剤及びアルコール系溶剤を含むグラビア焼成インキにおいて、樹脂はセルロース樹脂、少なくとも5重量部以上の石油系溶剤及びアルコール系溶剤を含むグラビア焼成インキとしたものであり、セラミック生シートの上に直接グラビア印刷した場合の、セラミック生シートの膨潤や再溶解を防止するという作用を有する。このため、積層セラミック電子部品の歩留まりを高められる。

【0010】請求項3に記載の発明は、樹脂4重量部に対して40重量部以上90重量部以下の金属粉末と30重量部以上70重量部以下の溶剤が分散されたグラビアインキにおいて、樹脂は水溶性樹脂、溶剤は水を少なくとも5重量部以上含むグラビア焼成インキにおいて、樹脂は水溶性樹脂、溶剤は水を少なくとも5重量部以上含むグラビア焼成インキとしたものであり、その有機溶剤使用量を少なくすることでグラビア印刷時の作業環境を改善し、有害物質の使用量を削減するという作用を有する。

【0011】請求項4に記載の発明は、樹脂4重量部に対して40重量部以上90重量部以下の金属粉末と30重量部以上70重量部以下の溶剤が分散されたグラビアインキにおいて、添加剤としてカルボン酸を0.1重量部以上含み、粘度は10ポイズ以下でかつ20 $\mu$ m以上の金属凝集体が無く分散され、セラミック生積層体内部に組み込んだ後、800℃以上の高温で焼成されるグラビア焼成インキとしたものであり、グラビア焼成インキが保存中に沈殿したり再凝集することを防止する。このため安定して積層セラミック電子部品の製造できる。

【0012】請求項5に記載の発明は、樹脂溶液に、金属粉末を添加し、粘度100ポイズ以上でローラーまたはニーダを用いて第1の分散を行った後、溶剤を添加し、粘度10ポイズ以下にした後で第2の分散を行い、粒子保持能または孔径20 $\mu$ m以下のろ過材を用いてろ過するグラビア焼成インキの製造方法であり、分散を高粘度及び低粘度の大幅に粘度の異なる状態で複数回繰り返す

ことで、分散の難しい凝集粉であっても金属粉末の変形を防止しながら高分散化できる。またこの複数の分散の後ろ過を行うことで、グラビア焼成インキ中の凝集体を除去することができる。こうして積層セラミック電子部品の歩留まりを高められる。

【0013】請求項6に記載の発明は、樹脂4重量部に対して40重量部以上90重量部以下の金属粉末と30重量部以上70重量部以下の溶剤と可塑剤8重量部以下が分散されたグラビアインキにおいて、可塑剤はフタル酸エステルもしくは多価アルコール系であるグラビア焼成インキであり、こうした可塑剤を添加することで、グラビア印刷された塗膜の保存性や安定性を増加させられ、これを用いて製造したセラミック電子部品の信頼性を高められる。

【0014】以下に、本発明の具体例を説明する。

(実施の形態1) グラビアインキとしてはブチラール樹脂4重量部に対して粒径2 $\mu$ m以下のニッケル粉末50重量部、エタノールとトルエンよりなる混合溶剤40重量部を加え、市販のビーズミルを用いて10ポイズ以下の粘度に分散させグラビアインキを作成した。またニッケル粒子の凝集体が無いように、分散条件を最適化した。この結果、できあがったグラビア焼成インキの粒度分布を測定したが、10 $\mu$ m以上の凝集体は観察されなかった(以下発明インキ1と呼ぶ)。こうして作成したグラビアインキを用いて、焼成インキとしての特性を有するか調べた。

【0015】ここで焼成インキとは、乾燥インキ塗膜が複数層、セラミック生積層体中に埋め込まれ、800℃以上の高温で焼成して作成したセラミック電子部品において、所定の信頼性を満足できるものである。一般のグラビアインキやグラビア電極インキでは、高温で焼成した場合、金属粉末の酸化により導電性がなくなってしまうことが課題であった。

【0016】セラミックグリーンシートとしては、セラミック粉末及びバインダーよりなるセラミック誘電体層をベースフィルム上に25 $\mu$ mの厚みに塗布したものをを用いた。そしてこのセラミックグリーンシート上に前記グラビアインキを、市販のグラビア印刷機を用いて印刷した後、前記セラミックグリーンシート上にグラビア印刷された内部電極パターンが交互に所定寸法だけずれるようにセットし、100層を積層機により自動積層し、所定形状に切断、焼成、外部電極を形成して積層セラミックコンデンサを作成し、その歩留まり及び信頼性を測定したところ、非常に高い歩留まり及び高信頼性を得ることができた。

【0017】また比較のため、市販のビーズミルを用い、20ポイズのグラビアインキ(従来インキ1)を作成し、同様に積層セラミックコンデンサの試作を試みた。まず従来インキ1を2リットル用いて、連続的にセラミックグリーンシート上に連続的にグラビア印刷した

ところ、ベースフィルムからセラミック誘電体層が剥離する問題が発生した。この不良原因は従来インキ1の高速印刷時のタック（粘着力）が、ベースフィルムとセラミック誘電体層との接着力より高くなったため、発生した現象であった。一方、粘度を10ボイズ以下に落とした、発明インキ1ではこうした問題は発生しなかった。

【0018】次に比較のため、20 $\mu$ m程度の凝集体を含むグラビアインキ（従来インキ2）を作成し、同様に積層セラミックコンデンサを作成した。従来インキ2は、粘度を10ボイズ以下に設定した。このインキを2リットル用いて、連続的にセラミックグリーンシート上に連続的にグラビア印刷したが、ベースフィルムからセラミック誘電体層が剥離する等の問題は発生しなかった。

【0019】そこで所定枚数グラビア印刷した後、前記セラミックグリーンシート上にグラビア印刷された内部電極パターンが交互に所定寸法だけずれるようにセットし、100層を積層機により自動積層し、所定形状に切断、焼成、外部電極を形成して積層セラミックコンデンサを作成し、その歩留まり及び信頼性を測定したところ、発明インキ1に比べ、非常に悪い結果しか得られなかった。

【0020】そこで各積層セラミックコンデンサの断面をSEM（走査型電子顕微鏡）観察したところ、発明インキ1には観察されなかった電極層の厚みバラツキ（ニッケル粒子の凝集体）が、従来インキ2では多数発見された。このためこのニッケル凝集体が、製品の歩留まり及び信頼性を劣化させた原因と考えられた。

【0021】（実施の形態2）グラビアインキとしてはブチラール樹脂4重量部に対して粒径2 $\mu$ m以下のニッケル粉末50重量部、石油系溶剤とトルエンよりなる混合溶剤40重量部を加え、市販のビーズミルを用いて10ボイズ以下の粘度に分散させグラビアインキを作成した。またニッケル粒子の凝集体が無いように、分散条件を最適化した。この結果、できあがったグラビア焼成インキの粒度分布を測定したが、10 $\mu$ m以上の凝集体は観察されなかった（以下発明インキ2と呼ぶ）。

【0022】セラミックグリーンシートとしては、セラミック粉末及びバインダーよりなるセラミック誘電体層をベースフィルム上に5 $\mu$ mの厚みに塗布したものを用いた。そしてこのセラミックグリーンシート（薄層グリーンシートと呼ぶ）上に前記グラビアインキを、市販のグラビア印刷機を用いて印刷した後、前記セラミックグリーンシート上にグラビア印刷された内部電極パターンが交互に所定寸法だけずれるようにセットし、100層を積層機により自動積層し、所定形状に切断、焼成、外部電極を形成して積層セラミックコンデンサを作成し、その歩留まり及び信頼性を測定したところ、高い歩留まり及び高信頼性を得ることができた。

【0023】なお、ここで用いたセラミック生シートの

場合、石油系溶剤はこのセラミック生シートを膨潤・再溶解させることは無かった。このように、被印刷体となるセラミック生シートを膨潤・再溶解させない溶剤を混合溶剤に加えることができる。

【0024】また比較のために、発明インキ1を40重量部を加え、前記薄層グリーンシート上に印刷し、同様に積層セラミックコンデンサを製造したが、その歩留まり及び信頼性は低かった。この原因は、発明インキ1中の溶剤成分が薄層グリーンシートを溶解し、層間ショート等の不良率を増加させたためであった。

【0025】（実施の形態3）グラビアインキとしてはポバール樹脂4重量部に対して粒径2 $\mu$ m以下のPd粉末50重量部、水及びアルコール系溶剤よりなる混合溶剤40重量部を加え、市販のビーズミルを用いて10ボイズ以下の粘度に分散させグラビアインキを作成した。またPd粒子の凝集体が無いように、分散条件を最適化した。この結果、できあがったグラビア焼成インキの粒度分布を測定したが、10 $\mu$ m以上の凝集体は観察されなかった（以下発明インキ3と呼ぶ）。

【0026】このように水溶性樹脂と、水を5重量部以上含ませることで、水系のグラビア焼成インキを作成することができた。こうして作成したグラビアインキは、臭気を低減し、有機溶剤の使用量を低減できたため、消防法の面からも望ましいものであった。また各種グリーンシートに対しても十分な印刷適性が得られた。

【0027】セラミックグリーンシートとしては、セラミック粉末及びバインダーよりなるセラミック誘電体層をベースフィルム上に5 $\mu$ mの厚みに塗布したものを用いた。そしてこのセラミックグリーンシート（薄層グリーンシートと呼ぶ）上に前記グラビアインキを、市販のグラビア印刷機を用いて印刷した後、前記セラミックグリーンシート上にグラビア印刷された内部電極パターンが交互に所定寸法だけずれるようにセットし、100層を積層機により自動積層し、所定形状に切断、焼成、外部電極を形成して積層セラミックコンデンサを作成し、その歩留まり及び信頼性を測定したところ、高い歩留まり及び高信頼性を得ることができた。

【0028】また比較のために、発明インキ1を40重量部加え、前記薄層グリーンシート上に印刷し、同様に積層セラミックコンデンサを製造したが、その歩留まり及び信頼性は低かった。この原因は、発明インキ1中の溶剤成分が薄層グリーンシートを溶解し、層間ショート等の不良率を増加させたためであった。

【0029】（実施の形態4）グラビアインキとしてはセルロース樹脂4重量部に対して粒径2 $\mu$ m以下の凝集性の比較的強いニッケル粉末50重量部（大量生産されている安価なものを使用）、水及びアルコール系溶剤よりなる混合溶剤40重量部を加え、市販のビーズミルを用いて10ボイズ以下の粘度に分散させグラビアインキを作成した。またニッケル粒子の凝集体が無いように、

分散条件を最適化した。この結果、できあがったグラビア焼成インキの粒度分布を測定したが、 $10\mu\text{m}$ 以上の凝集体は観察されなかったが、試作したインキロットの中には24時間静置後に、前記凝集性ニッケル粉末が沈殿、凝集するものもあった。

【0030】そこで、各種添加剤を検討したが、セラミック生シートに対する積層性を劣化させたり、焼成の残さが積層セラミックコンデンサの信頼性を劣化させた。そこでその外の材料も検討した結果、カルボン酸を0.1重量部以上含ませることで、凝集・沈殿させやすい金属粉に対して、グラビア焼成インキとしてのポットライフを3ヶ月以上にすることができた。なおカルボン酸としては、用いる金属粉末によっても異なるが、脂肪酸、ジカルボン酸、トリカルボン酸等の熱分解性の優れたものが望ましい。

【0031】(実施の形態5)グラビアインキとしてはセルロース樹脂4重量部に対して粒径 $0.3\mu\text{m}$ 以下の凝集性の非常に高いニッケル粉末50重量部、混合溶剤40重量部を加え、市販のビーズミルを用いて10ボイズ以下の粘度に分散させグラビアインキを作成した。しかし市販のビーズミルを用いると、前記ニッケル粉末が鱗片(フレーク)状に変形し、このグラビアインキを用いて作成した積層セラミックコンデンサの信頼性が低くなった。そのためフレークを発生させないようにボールやニードを用いて高粘度でニッケル粉末を分散し、その後、溶剤及び樹脂を添加して、再度10ボイズ以下の粘度に希釈した。この状態で第2の分散を行い、更に所定の孔径(もしくは粒子保持能)のろ過材を通すことで、凝集体を除去した。

【0032】なお、ろ過材の孔径としては、使用するグリーンシートの厚みの2倍以下、もしくは使用する金属粉末の20倍以下であることが望ましい。また、ろ過材を適当に選り、加圧することで、ろ過材の詰まり(ケーキの発生)を防止しながら、その生産性を増加させられる。なお第2の分散に、メディアを用いる場合、メディアの直径は2mm以下のものが望ましい。メディアに5mm以上の大きなものを用いた場合、特に $0.5\mu\text{m}$ 以下の金属粉末の場合、金属粉末同士が潰れて凝集体を作る場合がある。

【0033】(実施の形態6)被印刷体であるセラミック生シートやベースフィルムに対する、グラビア焼成インキの塗膜安定性を改善するためには、グラビアインキの乾燥塗膜の内部応力を緩和する必要がある。特に金属粉末の粒径が小さくなった場合、グラビアインキとして印刷された後、その塗膜が次第に自体が固くなり、セラミック生シートやベースフィルムから剥離したり、塗膜自体に割れが発生しやすくなる。

【0034】一般的にセラミック生シートに含まれる可塑剤が、前記グラビア印刷された塗膜の柔軟性を高める働きを行うが、ロットによっては剥離や割れ等の不良が

発生した。この場合、グラビア焼成インキに可塑剤としてフタル酸エステルもしくは多価アルコールを添加することで、前記不良を低減できる。なお可塑剤の添加量は、樹脂量の200%以下で、少ないほど望ましい。

【0035】なおグラビア焼成インキに用いる金属粉末としては、銅、ニッケル、パラジウム、銀のいずれか単体もしくは混合物もしくは合金等のセラミック電子部品の電極材料を用いることができる。また積層セラミックコンデンサの内部電極へ、本グラビア焼成インキを用いる場合、電極塗膜の厚みは $2\mu\text{m}$ 以下が望まれ、この場合の金属粉末の粒径は $1\mu\text{m}$ 以下、特に $0.5\mu\text{m}$ 以下が望ましい。それ以外の積層セラミック電子部品の場合、一般的に $4\sim 10\mu\text{m}$ 程度の大きな金属粉末を用いることができるが、このような粒子はグラビア印刷には適さず、粒径としては $2\mu\text{m}$ 以下のものが本発明のグラビア焼成インキ用電極粉末として望ましい。

【0036】なおグラビア焼成インキを用いて作成したセラミック生積層体の焼成温度は、セラミック材料の焼結温度に左右されるが、 $800^{\circ}\text{C}\sim 1400^{\circ}\text{C}$ の間が望ましい。

【0037】またグラビア焼成インキ中の凝集体は、主に金属粉末から構成されており、これが積層や焼成の際に、できあがったセラミック電子部品の信頼性や歩留まりを落としてしまう。一般のセラミック電子部品用のグラビア焼成インキ中の凝集体は、 $20\mu\text{m}$ 以上を除去すればよい。積層セラミックコンデンサの内部電極に、本発明のグラビア焼成インキを用いる場合は、 $10\mu\text{m}$ 以上(セラミック生シートの厚みより小さい)の凝集体を無くすることが望ましい。

【0038】そのための手段としては、各種混練・分散機器を用いたインキ化、ろ紙やメンブランフィルターを用いた高精度ろ過等を組み合わせることができる。なお、凝集体の有無に関しては、市販の粒度分布計、JISに規格されているグラウンドメータ、塗膜のSEM観察、ろ過時の流量変化(ろ過材の詰まり)等により、容易に判断できる。特に本発明では、10ボイズ以下のインキであるため、ろ過する場合、圧力損失が少なく、従来のスクリーンインキでは不可能であったような $10\mu\text{m}$ 以下の高精度ろ過が容易になる。

【0039】また本グラビア焼成インキは、セラミック生シート上に直接印刷してもよいし、ベースフィルム上に直接印刷した後に他のセラミック生シートやセラミック生積層体表面に熱転写してもよい。またグラビア焼成インキの粘度範囲は、10ボイズ以下0.1ボイズ以上が望ましいが、これは被印刷体や塗布厚みにより最適値は異なる。しかし、10ボイズより高い粘度のインキに関しては、グラビア版の表面に形成されたセルからインキが転写されないため、本発明のグラビア焼成インキとしては適さない。

【0040】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、異なる材料からなるセラミック生シートや、ベースフィルムに対

しても、焼成後に高信頼性を持たせられるグラビア焼成インキを得られるという有利な効果が得られる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 G 4/008

H 0 5 K 1/09

D

4/12

3 6 1

3/46

H

H 0 5 K 1/09

S

3/46

C 0 4 B 35/65

H 0 1 G 1/01

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-199331

(43)Date of publication of application : 31.07.1998

(51)Int.Cl.

H01B 1/16  
B41F 17/36  
C04B 35/65  
C09D 5/38  
C09D 11/00  
H01G 4/008  
H01G 4/12  
H05K 1/09  
H05K 3/46

(21)Application number : 09-005187

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 16.01.1997

(72)Inventor : NAKAO KEIICHI

SHIMIZU YASUSHIGE

KIMURA RYO

(54) PHOTOGRAVURE BAKING INK, AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photogravure baking ink capable of manufacturing a more accurate ceramic electronic part at a low cost, in the ceramic electronic part such as a laminated ceramic capacitor used for various kind electronic apparatus.

SOLUTION: When this ink is formed so that a metallic powder of 40 pts.wt. or more and 90 pts.wt. or less, and a solvent of 30 pts.wt. or more and 70 pts.wt. or less to a resin of 4 pts.wt. can be dispersed, metallic aggregate having a viscosity of 10 poise or less and 20µm or more is lost. A part is assembled into the inside of a raw ceramic laminated body after photogravure printing to be baked at a high temperature of 800°C or more. The low cost and high reliability of various kind ceramic electronic parts or various kind electronic apparatuses can be realized, by using such ink.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

29.01.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] It is gravure baking ink which viscosity is 10poise or less in the metal powder below 90 weight sections, and the rotogravure ink with which the solvent below 70 weight sections was distributed more than 30 weight sections, and there is no metal floc 20 micrometers or more, is built into gravure Ushiro inside a ceramic student layered product, and is calcinated at an elevated temperature 800 degrees C or more more than 40 weight sections to the resin 4 weight section.

[Claim 2] Setting more than 40 weight sections to the resin 4 weight section to the metal powder below 90 weight sections, and the rotogravure ink with which the solvent below 70 weight sections was distributed more than 30 weight sections, resin is cellulosic resin and gravure baking ink which is built into gravure Ushiro inside a ceramic student layered product including the petroleum solvent and alcohols solvent more than 5 weight sections at least, and is calcinated at an elevated temperature 800 degrees C or more.

[Claim 3] It is gravure baking ink which resin contains water soluble resin, and a solvent contains water more than 5 weight sections at least, is built into gravure Ushiro inside a ceramic student layered product, and is calcinated at an elevated temperature 800 degrees C or more in the metal powder below 90 weight sections, and the rotogravure ink with which the solvent below 70 weight sections was distributed more than 30 weight sections more than 40 weight sections to the resin 4 weight section.

[Claim 4] It is gravure baking ink calcinated at an elevated temperature 800 degrees C or more after viscosity's being 10poise or less, including a carboxylic acid more than the 0.1 weight section, and there being no metal floc 20 micrometers or more as an additive in the metal powder below 90 weight sections, and the rotogravure ink with which the solvent below 70 weight sections was distributed more than 30 weight sections to the resin 4 weight section more than 40 weight sections, distributing and including in the interior of a ceramic student layered product.

[Claim 5] The manufacture approach of the gravure baking ink which adds a solvent, performs 2nd distribution by Ushiro who made it the viscosity of 10poise or less, and is filtered using particle maintenance ability or the filter medium of 20 micrometers or less of apertures after adding metal powder in a resin solution and performing 1st distribution in it using a roll or a kneader with the viscosity of 100poise or more.

[Claim 6] It is gravure baking ink which a plasticizer is phthalic ester or a polyhydric-alcohol system in the solvent below 70 weight sections, and the rotogravure ink with which below the plasticizer 8 weight section was distributed the metal powder below 90 weight sections, and more than 30 weight sections, is built into gravure Ushiro inside a ceramic student layered product, and is calcinated at an elevated temperature 800 degrees C or more more than 40 weight sections to the resin 4 weight section.

---

[Translation done.]



## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] After especially gravure of this invention was carried out and it is embedded hundreds of layers to the interior of a ceramic student layered product about the gravure baking ink used in case ceramic electronic parts, such as a stacked type ceramic condenser used for various electronic equipment, a laminating varistor, and laminating piezo-electricity ceramic components, are manufactured by the gravure approach, and its manufacture approach, it relates to the gravure baking ink calcinated at an elevated temperature 800 degrees C or more.

[0002]

[Description of the Prior Art] When printing an electrode pattern on a green sheet conventionally, the screen-stencil approach was used widely. However, since there is elongation of a version in this case, in JP,8-8200,B, the manufacture approach of the ceramic electronic parts which carry out direct gravure on a ceramic green sheet is proposed.

[0003] Moreover, in JP,5-25381,B, imprinting the gravure pattern formed on the base film as a grant means of the electrode to a green sheet top is proposed (since the technical problem that swelling of a green sheet and a damage will occur if an electrode is printed on a direct green sheet using gravure coater occurs).

[0004] Although carrying out gravure of the electrode on a film was furthermore proposed by the U.S. Pat. No. 5,101,319 number official report or JP,2-58397,A, it could use there and the effective rotogravure ink which can be calcinated at an elevated temperature 800 degrees C or more was not proposed.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In conventional rotogravure ink, it is used in order to print an image on paper or a film, and the pigment is used as the principal component, and it cannot use for the electrode material for ceramic electronic parts. Moreover, even if it distributed various electrode powder by the conventional rotogravure ink manufacture approach, because of the specific gravity of a metal powder, precipitate was remarkable and was not what is equal to practical use. Therefore, the screen-stencil approach was widely used for printing of the electrode material of ceramic electronic parts.

[0006] This invention is what proposes the new gravure baking ink which replaces the screen baking ink which can be calcinated at an elevated temperature 800 degrees C or more, and its manufacture approach. Since a green sheet is not made to swell and gravure can be carried out on a direct base film, even if it carries out direct gravure to a green sheet, This electrode pattern by which gravure was carried out is imprinted on other ceramic layered products, or a ceramic slurry is applied on said electrode pattern by which gravure was carried out, and it also makes it possible to embed to the interior of a ceramic student sheet.

[0007]

[Means for Solving the Problem] In order to solve this technical problem, this invention proposes the gravure electrode ink which can be calcinated above 800 degrees C, and is 10poise or less, and does not have metal floc 20 micrometers or more, and it distributes, is included in gravure Ushiro inside a ceramic student layered product, and can calcinate at an elevated temperature 800 degrees C or more, and it is using this gravure electrode ink, and the dependability of the done ceramic electronic parts is improved and a cost cut can be aimed at.

[0008]

[Embodiment of the Invention] In the rotogravure ink with which, as for invention of this invention according to claim 1, the solvent below 70 weight sections was distributed more than 40 weight sections to the resin 4 weight section the metal powder below 90 weight sections, and more than 30 weight sections Viscosity is 10poise or less,

and does not have metal floc 20 micrometers or more, and it is included in gravure Ushiro inside a ceramic student layered product. It considers as the gravure baking ink calcinated at an elevated temperature 800 degrees C or more. Gravure fitness is improved by making it hypoviscosity, and it has an operation of raising high-degree-of-accuracy-izing of a printing pattern, the printing stability of long duration, and the dependability of laminating ceramic electronic parts by losing metal floc 20 micrometers or more.

[0009] In the rotogravure ink with which, as for invention according to claim 2, the solvent below 70 weight sections was distributed more than 40 weight sections to the resin 4 weight section the metal powder below 90 weight sections, and more than 30 weight sections Resin is set in cellulosic resin and the gravure baking ink which contains the petroleum solvent and alcohols solvent more than 5 weight sections at least. It has an operation of preventing swelling and remelting of a ceramic student sheet at the time of using resin as cellulosic resin and the gravure baking ink which contains the petroleum solvent and alcohols solvent more than 5 weight sections at least, and carrying out direct gravure on a ceramic student sheet. For this reason, the yield of laminating ceramic electronic parts is raised.

[0010] In the rotogravure ink with which, as for invention according to claim 3, the solvent below 70 weight sections was distributed more than 40 weight sections to the resin 4 weight section the metal powder below 90 weight sections, and more than 30 weight sections In the gravure baking ink in which resin contains water soluble resin and a solvent contains water more than 5 weight sections at least The work environment at the time of gravure is improved by considering as the gravure baking ink in which resin contains water soluble resin and a solvent contains water more than 5 weight sections at least, and lessening the amount of the organic solvent used, and it has an operation of reducing the amount of the harmful matter used.

[0011] In the rotogravure ink with which, as for invention according to claim 4, the solvent below 70 weight sections was distributed more than 40 weight sections to the resin 4 weight section the metal powder below 90 weight sections, and more than 30 weight sections As an additive, more than the 0.1 weight section, viscosity is 10poise or less including a carboxylic acid, and there is no metal floc 20 micrometers or more, and it distributes. After including in the interior of a ceramic student layered product, it considers as the gravure baking ink calcinated at an elevated temperature 800 degrees C or more, and while gravure baking ink saves, it precipitates, or prevents re-condensing. For this reason, it is stabilized and laminating ceramic electronic parts can be manufactured.

[0012] After invention according to claim 5 adds metal powder in a resin solution and performs 1st distribution in it using a roll or a kneader with the viscosity of 100poise or more, It is the manufacture approach of the gravure baking ink which adds a solvent, performs 2nd distribution by Ushiro who made it the viscosity of 10poise or less, and is filtered using particle maintenance ability or the filter medium of 20 micrometers or less of apertures. High decentralization can be carried out preventing deformation of metal powder by repeating distribution two or more times in the condition of hyperviscosity and hypoviscosity that viscosity differs substantially, even if it is the difficult agglomerated powder of distribution. Moreover, by filtering after distribution of this plurality, the floc in gravure baking ink is removable. In this way, the yield of laminating ceramic electronic parts is raised.

[0013] In the rotogravure ink with which, as for invention according to claim 6, the solvent below 70 weight sections and below the plasticizer 8 weight section were distributed more than 40 weight sections to the resin 4 weight section the metal powder below 90 weight sections, and more than 30 weight sections A plasticizer is gravure baking ink which is phthalic ester or a polyhydric-alcohol system, and is adding such a plasticizer, and the shelf life and stability of a paint film by which gravure was carried out are increased, and it has the dependability of the ceramic electronic parts manufactured using this raised.

[0014] Below, the example of this invention is explained.

(Gestalt 1 of operation) As rotogravure ink, to the butyral resin 4 weight section, the nickel powder 50 weight section with a particle size of 2 micrometers or less and the partially aromatic solvent 40 weight section which consists of ethanol and toluene were added, the viscosity of 10poise or less was distributed using the commercial bead mill, and rotogravure ink was created. Moreover, distributed conditions were optimized so that there might be no floc of a nickel particle. Consequently, although the particle size distribution of the done gravure baking ink were measured, floc 10 micrometers or more was not observed (it is called invention ink 1 below). In this way, it investigated whether it would have a property as baking ink using the created rotogravure ink.

[0015] A desiccation ink paint film is embedded into two or more layers and a ceramic student layered product, and baking ink can be satisfied with an elevated temperature 800 degrees C or more of predetermined dependability in the ceramic electronic parts calcinated and created here. In common rotogravure ink and gravure electrode ink, when it calcinated at an elevated temperature, it was a technical problem that conductivity is lost by

oxidation of metal powder.

[0016] What applied to the thickness of 25 micrometers the ceramic dielectric layer which consists of ceramic powder and a binder on the base film as a ceramic green sheet was used. And after using the commercial photogravure printing machine and printing said rotogravure ink on this ceramic green sheet, when set so that only a predetermined dimension might shift by turns, the automatic laminating of the 100 layers be carried out with the laminating machine, and the internal electrode pattern by which gravure be carried out on said ceramic green sheet formed cutting, baking, and an external electrode in the predetermined configuration, created the stacked type ceramic condenser and measured that yield and dependability, very high yield and high-reliability be able to be acquired.

[0017] Moreover, for the comparison, using the commercial bead mill, 20poise rotogravure ink (conventional ink 1) was created, and the prototype of a laminating ceramic condenser was tried similarly. When gravure of the 2l. was first carried out continuously on the ceramic green sheet using ink 1 conventionally, the problem on which a ceramic dielectric layer exfoliates from a base film occurred. Since the tuck at the time of the high-speed printing of ink 1 (adhesion) became higher than the adhesive strength of a base film and a ceramic dielectric layer conventionally, this cause of a defect was the generated phenomenon. On the other hand, such a problem was not generated in the invention ink 1 from which viscosity was dropped on 10poise or less.

[0018] Next, for the comparison, the rotogravure ink (conventional ink 2) containing about 20-micrometer floc was created, and the laminating ceramic condenser was created similarly. Ink 2 set viscosity as 10poise or less conventionally. Although gravure of the 2l. was continuously carried out on the ceramic green sheet using this ink, the problem of a ceramic dielectric layer exfoliating from a base film was not generated.

[0019] then, after carry out predetermined number of sheets gravure, when set so that only a predetermined dimension might shift by turns, the automatic laminating of the 100 layers be carried out with the laminating machine, and the internal electrode pattern by which gravure be carried out on said ceramic green sheet formed cutting, baking, and an external electrode in the predetermined configuration, created the stacked type ceramic condenser and measured the yield and dependability, only the very bad result be obtained compared with invention ink 1.

[0020] Then, when SEM (scanning electron microscope) observation of the cross section of each stacked type ceramic condenser was carried out, much thickness variations (floc of a nickel particle) of the electrode layer which was not observed were conventionally discovered by invention ink 1 in ink 2. For this reason, this nickel floc was considered to be the cause of having degraded the yield and dependability of a product.

[0021] (Gestalt 2 of operation) As rotogravure ink, to the butyral resin 4 weight section, the nickel powder 50 weight section with a particle size of 2 micrometers or less and the partially aromatic solvent 40 weight section which consists of a petroleum solvent and toluene were added, the viscosity of 10poise or less was distributed using the commercial bead mill, and rotogravure ink was created. Moreover, distributed conditions were optimized so that there might be no floc of a nickel particle. Consequently, although the particle size distribution of the done gravure baking ink were measured, floc 10 micrometers or more was not observed (it is called invention ink 2 below).

[0022] What applied to the thickness of 5 micrometers the ceramic dielectric layer which consists of ceramic powder and a binder on the base film as a ceramic green sheet was used. On this ceramic green sheet (it is called a thin layer green sheet), and said rotogravure ink After printing using a commercial photogravure printing machine, the internal electrode pattern by which gravure was carried out on said ceramic green sheet sets so that only a predetermined dimension may shift by turns. When the automatic laminating of the 100 layers was carried out with the laminating machine, cutting, baking, and an external electrode were formed in the predetermined configuration, the stacked type ceramic condenser was created and the yield and dependability were measured, the high yield and high-reliability were able to be acquired.

[0023] In addition, the petroleum solvent did not make this ceramic student sheet swell and remelt in the case of the ceramic student sheet used here. Thus, the solvent which does not make the ceramic student sheet used as a printing hand-ed swell and remelt can be added to a partially aromatic solvent.

[0024] Moreover, although 40 weight sections were added, invention ink 1 was printed on said thin layer green sheet and the laminating ceramic condenser was similarly manufactured for the comparison, the yield and dependability were low. This cause was because the solvent component in invention ink 1 dissolved the thin layer green sheet and percent defectives, such as a short circuit between layers, were made to increase.

[0025] (Gestalt 3 of operation) The partially aromatic solvent 40 weight section which consists of the Pd powder 50 weight section, water, and an alcohols solvent with a particle size of 2 micrometers or less to the poval resin 4

weight section as rotogravure ink was added, the viscosity of 10poise or less was distributed using the commercial bead mill, and rotogravure ink was created. Moreover, distributed conditions were optimized so that there might be no floc of Pd particle. Consequently, although the particle size distribution of the done gravure baking ink were measured, floc 10 micrometers or more was not observed (it is called invention ink 3 below).

[0026] Thus, the gravure baking ink of a drainage system was able to be created by water soluble resin and including water more than 5 weight sections. In this way, since the created rotogravure ink reduced the odor and reduced the amount of the organic solvent used, it was desirable also from the field of Fire Service Law. Moreover, sufficient printability was acquired also to various green sheets.

[0027] What applied to the thickness of 5 micrometers the ceramic dielectric layer which consists of ceramic powder and a binder on the base film as a ceramic green sheet was used. On this ceramic green sheet (it is called a thin layer green sheet), and said rotogravure ink After printing using a commercial photogravure printing machine, the internal electrode pattern by which gravure was carried out on said ceramic green sheet sets so that only a predetermined dimension may shift by turns. When the automatic laminating of the 100 layers was carried out with the laminating machine, cutting, baking, and an external electrode were formed in the predetermined configuration, the stacked type ceramic condenser was created and the yield and dependability were measured, the high yield and high-reliability were able to be acquired.

[0028] Moreover, although invention ink 1 was printed on 40 weight \*\*\*\*\* and said thin layer green sheet and the laminating ceramic condenser was similarly manufactured for the comparison, the yield and dependability were low. This cause was because the solvent component in invention ink 1 dissolved the thin layer green sheet and percent defectives, such as a short circuit between layers, were made to increase.

[0029] (Gestalt 4 of operation) The partially aromatic solvent 40 weight section which consists of the comparatively strong nickel powder 50 weight section (the cheap thing currently mass-produced is used), coherent water, and a coherent alcohols solvent with a particle size of 2 micrometers or less to the cellulosic resin 4 weight section as rotogravure ink was added, the viscosity of 10poise or less was distributed using the commercial bead mill, and rotogravure ink was created. Moreover, distributed conditions were optimized so that there might be no floc of a nickel particle. Consequently, although the particle size distribution of the done gravure baking ink were measured, and floc 10 micrometers or more was not observed, in the ink lot made as an experiment, some which are precipitated and condensed had said coherent nickel powder after 24-hour standing.

[0030] Then, although various additives were examined, the laminating nature to a ceramic student sheet was degraded, or the residue of baking degraded the dependability of a stacked type ceramic condenser. Then, as a result of also examining the ingredient the outside of it, pot life as gravure baking ink was able to be carried out in three months or more by including a carboxylic acid more than the 0.1 weight section also to the metal powder which condenses and is easy to settle. In addition, although it changes as a carboxylic acid also with metal powder to be used, what was excellent in pyrolysis nature, such as a fatty acid, dicarboxylic acid, and tricarboxylic acid, is desirable.

[0031] (Gestalt 5 of operation) As rotogravure ink, the coherent, very high nickel powder 50 weight section with a particle size of 0.3 micrometers or less and the partially aromatic solvent 40 weight section were added to the cellulosic resin 4 weight section, the viscosity of 10poise or less was distributed using the commercial bead mill, and rotogravure ink was created. However, when the commercial bead mill was used, said nickel powder deformed in the shape of a scale (flake), and the dependability of the stacked type ceramic condenser created using this rotogravure ink became low. Therefore, nickel powder was distributed by hyperviscosity using the roll or the kneader so that a flake might not be generated, a solvent and resin were added after that, and it diluted in viscosity of 10poise or less again. 2nd distribution was performed in this condition and floc was removed by letting the filter medium of a further predetermined aperture (or particle maintenance ability) pass.

[0032] In addition, it is desirable that they are 20 or less times of 2 double less or equal of the thickness of the green sheet to be used or the metal powder to be used as an aperture of a filter medium. Moreover, a filter medium is chosen suitably, and the productivity is increased by pressurizing, preventing plugging (generating of a cake) of a filter medium. In addition, when using media for the 2nd distribution, the diameter of media has a desirable thing 2mm or less. When a big thing 5mm or more is used for media, especially, in the case of metal powder 0.5 micrometers or less, metal powder is crushed and floc may be made.

[0033] (Gestalt 6 of operation) In order to improve the paint film stability of the gravure baking ink to the ceramic student sheet and base film which are a printing hand-ed, it is necessary to ease the internal stress of the dry paint film of rotogravure ink. When especially the particle size of metal powder becomes small, after being printed as rotogravure ink, the very thing becomes [ the paint film ] hard gradually, and it becomes easy to exfoliate from a

ceramic student sheet or a base film, or to generate a crack in the paint film itself.

[0034] Although the plasticizer generally contained in a ceramic student sheet performed the work which raises the flexibility of said paint film by which gravure was carried out, defects, such as exfoliation and a crack, occurred depending on the lot. In this case, said defect can be reduced by adding phthalic ester or polyhydric alcohol as a plasticizer in gravure baking ink. In addition, they are 200% or less of the amount of resin, and few additions of a plasticizer are so desirable that there are.

[0035] In addition, as metal powder used for gravure baking ink, the electrode material of ceramic electronic parts, such as copper, nickel, palladium, silver any or a simple substance, mixture, or an alloy, can be used. Moreover, when using this gravure baking ink to the internal electrode of a stacked type ceramic condenser, 2 micrometers or less are desired and especially the particle size of the metal powder in this case has 0.5 micrometers or less desirable [ as for the thickness of an electrode paint film ] 1 micrometer or less. In the case of the other laminating ceramic electronic parts, generally about 4-10-micrometer big metal powder can be used, but such a particle is not suitable for gravure and its thing 2 micrometers or less is desirable as electrode powder for gravure baking ink of this invention as a particle size.

[0036] In addition, although the burning temperature of the ceramic student layered product created using gravure baking ink is influenced by the sintering temperature of a ceramic ingredient, for 800 degrees C - 1400 degrees C is desirable.

[0037] Moreover, the floc in gravure baking ink mainly consists of metal powder, and will drop the dependability and the yield of the ceramic electronic parts with which this was done on the occasion of a laminating or baking. The floc in the common gravure baking ink for ceramic electronic parts should just remove 20 micrometers or more. When using the gravure baking ink of this invention for the internal electrode of a stacked type ceramic condenser, it is desirable to lose floc 10 micrometers or more (smaller than the thickness of a ceramic student sheet).

[0038] The high-degree-of-accuracy filtration using ink-izing, a filter paper, and a membrane filter using various kneading / distribution devices as a means for that etc. is combinable. In addition, about the existence of floc, it can judge easily by the grand meter and the SEM observation of a paint film by which specification is carried out to a commercial particle-size-distribution meter and JIS, flow rate change at the time of filtration (plugging of a filter medium), etc. Since it is especially ink 10poise or less in this invention, when filtering, there is little pressure loss and high-degree-of-accuracy filtration of 10 micrometers or less which was impossible becomes easy with conventional screen ink.

[0039] Moreover, this gravure baking ink may be directly printed on a ceramic student sheet, and after printing directly on a base film, hot printing of it may be carried out to other ceramic student sheets or a ceramic student layered product front face. Moreover, although the viscosity range of gravure baking ink has 10poise or less desirable 0.1poise or more, in this, an optimum value changes with a printing hand-ed or spreading thickness. However, since ink is not imprinted from the cel formed in the front face of the gravure version about the ink of viscosity higher than 10poise, as gravure baking ink of this invention, it is not suitable.

[0040]

[Effect of the Invention] According to this invention, the advantageous effectiveness that the ceramic student sheet which consists of a different ingredient, and the gravure baking ink which can give high-reliability after baking also to a base film can be obtained is acquired as mentioned above.

---

[Translation done.]